

TRANSLATION (H 4005 PCT/US):

(19) German Democratic Republic

Economic Patent

Granted in accordance with § 5 Paragraph 1
of the Amending Law of the Patent Law

P A T E N T

ISSN 0433-6461

(11) 1589 73

Intl. Cl.³ : 3(51) H 01 F 1/28

Office of Inventions and Patents

Published in the version submitted by the applicant

(21) WP H 01 F/ 2223 09

(22) July 1, 1980

(44) February 9, 1983

(71) see (72)

(72) PILGRIMM, HERBERT, Dr. rer. nat.; DD [German Democratic Republic];

(73) see (72)

(74) HERBERT PILGRIMM, 1040 Berlin, Ackerstr. 1

(54) Title of the Invention:

MAGNETIC ADHESIVES AND CASTING RESINS

(57) Abstract:

The invention concerns the production of magnetic adhesives and casting resins. The aim of the invention is the production of magnetic or magnetizable adhesives and casting resins that are stable in magnetic fields. The invention is based on the objective of introducing magnetic or magnetizable particles into adhesives and casting resins to obtain dispersions that do not separate

into magnetic particles and adhesive or casting resin in a magnetic field. In accordance with the invention, this objective is achieved by stabilizing magnetic or magnetizable particles, such as Fe_3O_4 , by adsorption of stabilizer substances or by chemical bonding of stabilizer substances on the surface of the magnetic particles in the corresponding adhesives or casting resins. The adhesives and casting resins of the invention can be used wherever fixation of the adhesive by a magnetic field is advantageous, e.g., where oblique or perpendicular bonding surfaces occur, or where it is desired that a magnetic field generate the contact pressure of the workpieces to be bonded without the adhesive flowing from the joints. Magnetic casting resins can penetrate very small cracks, molded parts or similarly inaccessible parts of workpieces by the application of magnetic fields and then harden in these inaccessible places.

Inventor

Dr. H. Pilgrimm

MAGNETIC ADHESIVES AND CASTING RESINS

Scope of the Invention

Magnetic adhesives can be used to bond a very wide variety of materials, and the great advantage is the processing possibilities of the adhesives. The use of permanent magnets or electromagnets makes it possible to fix the adhesive in the joint by the magnetic field, so that even oblique or perpendicular joints can be bonded without any problems and without the adhesive flowing from the joints. The bonding of materials is especially simple if one of the materials is itself magnetic or magnetizable, since in this case a permanent magnet or electromagnet can be used to fix the adhesive and the second workpiece, which is placed between the magnetic workpiece and the magnet. The contact pressure of the workpieces to be

bonded can be adapted to the bonding problem by the strength of the magnetic field that is applied. These magnetic properties of the adhesives can be exploited in a wide variety of applications, namely, wherever materials need to be bonded. The uses of these adhesives range from repair bonding to workpiece bonding in the manufacturing process of a very wide variety of products.

The range of applications of casting resins is also very large. For example, the use of magnetic fields allows magnetic shaping of the casting resins or makes it possible to move the casting resins into very small molded parts, cracks, crevices, or similarly inaccessible parts of workpieces.

In addition, magnetic casting resins and adhesives can be used as binders in the production of magnetic circuits in order, for example, to reduce the magnetic losses of such circuits

Characteristics of the Prior Art

The production of magnetic coating compositions based on mixtures of plastic solutions with magnetic particles has been described (DE 25 02 657, DE 27 24 371, DE 28 06 280, DE 28 34 760, US 3,810,840, US 3,867,299, and US 4,092,256), but the magnetic particles in the liquid suspension are not stable in a magnetic field, which means that these magnetic coating compositions can be used as adhesives or casting resins only if they are not acted on by magnetic fields that would cause them to separate into plastic solution and magnetic particles.

Objective of the Invention

The objective of the invention is the production of magnetic or magnetizable adhesives

and casting resins that are stable in magnetic fields.

Task of the Invention

The invention is based on the task of introducing magnetic or magnetizable particles into adhesives and casting resins to obtain dispersions that do not separate into magnetic particles and adhesive or casting resin in a magnetic field.

Features of the Invention

In accordance with the invention, this objective is achieved by stabilizing magnetic or magnetizable single-domain particles consisting of, for example, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe, Co, or Ni, by adsorption of stabilizer substances or by chemical bonding of stabilizer substances on the surface of the magnetic particles in the corresponding adhesives or casting resins and/or their solvents and plasticizers.

The magnetic particles have diameters of 5-50 nm. The magnetic particles can be stabilized by adsorption of surface-active substances and/or macromolecules or by a chemical reaction of stabilization reagents with the surface of the magnetic particles. In this regard, stabilization by adsorption must be carried out before the magnetic particles are mixed with the adhesive resins and casting resins. In the case of chemical stabilization, the chemical reaction of the stabilizer substances with the surface of the magnetic particles may also be carried out in the adhesive resins and casting resins. In many cases, the solvents or the components of the adhesive resin and casting resin can also react with the surface of the magnetic particles and thus form stable dispersions. However, stabilization requires that the magnetic particles have reactive

surface groups.

To produce magnetic adhesive and casting resins that are stable in a magnetic field, the magnetic particles may first be stabilized and then mixed into the adhesive resin and/or casting resin, so that dispersions are formed which, after homogenization, are stable in a magnetic field, or magnetic particles that have been stabilized by adsorption may first be introduced into the adhesive or casting resins, and then dispersions that are stable in a magnetic field are produced by subsequent chemical reaction. Magnetic adhesives and casting resins with long-term stability can be produced by both methods if the stabilization is adapted to the type and composition of the adhesives and casting resins.

An advantage of the magnetic adhesives and casting resins of the invention is that, in contrast to the previously known adhesives and casting resins, fixation and shaping are achieved at the processing sites under the influence of a magnetic field.

Several possible recipes for the production of the magnetic adhesives and casting resins of the invention are specified below as examples. However, the invention is not limited to these examples.

Example 1

2 mL of *n*-octanol are added to 10 g of magnetite stabilized with oleic acid, and the resulting dispersion is heated for 30 min at 160 °C. 10 g of Epilox EGK 19 (VEB Leuna-Werke) and 1 g of Accelerator 3 are added to this dispersion, which was then mixed. An adhesive and casting resin that is stable in a magnetic field is obtained.

Example 2

10 g of magnetite stabilized with oleic acid are mixed with 8 g of Epilox EG 34 (VEB Leuna-Werke), 5 g of phthalic anhydride and 2 mL of isobutyl glycidyl ether and heated for 5 min at 130°C with stirring. An epoxy resin that is stable in a magnetic field is obtained.

Example 3

2 mL of benzyl alcohol are added to 10 g of magnetite stabilized with oleic acid, and the resulting dispersion is heated for 30 min at 160°C. 10 g of uncured polyester resin AS 2333 (Kombinat VEB Chemische Werke Buna = People's Buna Chemical Works Complex), 0.2 g of cyclohexanone peroxide and 0.1 g of cobalt naphthenate are added to this dispersion, and all of the components are mixed together thoroughly. An adhesive and casting resin that is stable in a magnetic field is obtained. Its viscosity can be reduced by adding a reactive solvent, such as styrene.

Example 4

10 g of magnetite stabilized with oleic acid are dispersed in 10 mL of xylene and 2 mL of phenyl isocyanate, and the dispersion is boiled for 40 min under reflux. After evaporation of the liquid phase, the residue is added to a mixture of 2 g of diphenylmethane-4,4'-diisocyanate and 7 g of component A of Syspur V 8407/1 (VEB Synthesewerk Schwarzheide = People's Synthesis Works at Schwarzheide), and the mixture is mixed. A polyurethane casting resin that is stable in a magnetic field is obtained.

Example 5

10 g of magnetite stabilized with oleic acid are mixed with 12 mL of a 20% solution of

polystyrene in styrene. A dispersion of polystyrene adhesive that is stable in a magnetic field is obtained, which can be brought to polymerization, e.g., by admixture of 0.2 g of cyclohexanone peroxide.

CLAIMS

1. Magnetic or magnetizable adhesives and casting resins, characterized by the fact that adhesives and/or casting resins are mixed with stabilized magnetic or magnetizable particles to obtain dispersions that are stable in a magnetic field.

2. Magnetic or magnetizable adhesives and casting resins in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the magnetic or magnetizable particles consist of ferrimagnetic, ferromagnetic or superparamagnetic substances, such as Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe, Co, Ni, and magnetic alloys.

3. Magnetic or magnetizable adhesives and casting resins in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the magnetic particles have diameters of 5-50 nm.

4. Magnetic or magnetizable adhesives and casting resins in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the magnetic particles form dispersions that are stable in a magnetic field by adsorption of surface-active substances [*and/or*] macromolecules and/or by chemical bonding of stabilizer substances on the surface of the magnetic particles in the adhesives and casting resins.

5. Magnetic or magnetizable adhesives and casting resins in accordance with Claim 4, characterized by the fact that the chemical bonding of the stabilizer substances on the surface of the magnetic particles occurs before mixing with the adhesives and casting resins or is carried out after mixing with the reactive components contained in the adhesives and casting resins.

6. Magnetic or magnetizable adhesives and casting resins in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the proportion of disperse magnetic particles in the adhesives and casting resins is 5-90 wt.%.

7. Magnetic or magnetizable adhesives and casting resins in accordance with Claim 1,

characterized by the fact that the following substances are used, for example, as dispersion media: uncured epoxy resins and/or their intermediates, such as phenols, alcohols, amines, aliphatic or alicyclic glycidyl ethers, olefin oxides, and nitrogen-containing or silicon-containing epoxy compounds and resins, and their solvents; uncured unsaturated polyesters and/or their intermediates, such as phenols, alcohols, acids and anhydrides, and their solvents; hydrocarbon resins and/or their intermediates, such as styrene, vinyltoluene, and diallyl phthalate, and their solvents; uncured phenol resins and/or their intermediates, such as phenol and cresol, and their solvents; uncured amino resins and/or their intermediates, such as melamine, and their solvents; uncured silicone resins and/or their intermediates and solvents; polymers based on vegetable oils and natural substances and their solvents; and water and/or aqueous solutions of inorganic substances, such as silicates.

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

1589 73

Int.Cl.³

3(51) H 01 F 1/28

BEST AVAILABLE COPY

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 F/ 2223 09

(22) 01.07.80

(44) 09.02.83

(71) siehe (72)

(72) PILGRIMM, HERBERT, DR. RER. NAT.; DD;

(73) siehe (72)

(74) HERBERT PILGRIMM; 1040 BERLIN, ACKERSTR. 1

(54) **MAGNETISCHE KLEBMITTEL UND GIESSHARZE**

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung magnetischer Klebemittel und Gießharze. Ziel der Erfindung ist die Herstellung von magnetfeldstabilen magnetischen oder magnetisierbaren Klebmitteln und Gießharzen, wobei der Erfindung die Aufgabe zugrunde liegt, magnetische oder magnetisierbare Teilchen in Klebemittel und Gießharze einzubringen, damit Dispersionen entstehen, die sich in einem Magnetfeld nicht in Magneteilchen und Klebemittel oder Gießharz trennen. Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß magnetische oder magnetisierbare Teilchen, wie z. B. Fe_3O_4 , durch Adsorption von Stabilisatorsubstanzen oder durch chemische Bindung von Stabilisatorsubstanzen auf der Oberfläche der Magneteilchen in den entsprechenden Klebmitteln oder Gießharzen stabilisiert werden. Die erfindungsgemäßen Klebemittel und Gießharze können überall dort eingesetzt werden, wo eine Fixierung des Klebmittels durch ein Magnetfeld zweckmäßig ist, z. B. wo schräge oder senkrechte Klebeflächen auftreten oder ein Magnetfeld den Anpreßdruck der zu verklebenden Werkstücke hervorrufen soll, ohne daß das Klebemittel aus den Klebestellen ausfließen soll. Magnetische Gießharze können durch Anwendung von Magnetfeldern in sehr kleine Risse, Formteile oder ähnlich schwer zugängliche Teile von Werkstücken eindringen und aushärten.

Erfinder

Dr. H. Pilgrimm

Magnetische Klebemittel und Gießharze

Anwendungsgebiet der Erfindung

Magnetische Klebemittel können zum Verkleben der vielfältigsten Materialien verwendet werden, wobei der große Vorteil in den Verarbeitungsmöglichkeiten der Klebemittel liegt. Durch Anwendung von Permanent- oder Elektromagneten kann das Klebemittel an der Klebestelle durch das Magnetfeld fixiert werden, so daß auch schräge oder senkrechte Klebestellen problemlos, ohne Abfließen der Klebemittel, zu verkleben sind. Besonders einfach ist das Verkleben von Werkstoffen, wenn ein Werkstoff selber magnetisch oder magnetisierbar ist, da dann ein Permanent- oder Elektromagnet die Fixierung des Klebemittels und des zweiten Werkstückes, das zwischen dem magnetischen Werkstück und dem Magneten angeordnet ist, übernehmen kann. Durch die Stärke des angelegten Magnetfeldes kann der Anpreßdruck der zu verklebenden Werkstücke dem Klebeprobem angepasst werden. Durch Ausnutzung dieser magnetischen Eigenschaften der Klebemittel bieten sich vielseitige Anwendungsgebiete an, nämlich überall dort wo Werkstoffe miteinander verbunden werden sollen. Dabei kann der Einsatz von Reparaturklebungen bis zu Werkstückverklebungen im Fertigungsprozeß verschiedenartigster Produkte erfolgen.

Der Einsatzbereich der Gießharze ist ebenfalls sehr groß, da durch die Anwendung von Magnetfeldern z. B. eine magnetische Formgebung der Gießharze möglich ist oder ein Transport in sehr kleine Formteile, Risse, Spalten oder ähnlich schwer zugängliche Teile von Werkstücken vorgenommen werden kann.

Außerdem können magnetische Gießharze und Klebemittel als Bindemittel bei der Herstellung magnetischer Kreise Anwendung finden, um z.B. die magnetischen Verluste solcher Kreise zu verringern.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist die Herstellung magnetischer Lacke auf der Basis von Mischungen von Kunststofflösungen mit Magnetteilchen beschrieben worden (DE 2502657, DE 2724371, DE 2806280, DE 2834760, US 3810840, US 3867299, US 4092256), jedoch sind die Magnetteilchen in der flüssigen Suspension nicht magnetfeldstabil, so daß diese magnetischen Lacke nur dann als Klebemittel oder Gießharze einsetzbar sind, wenn keine Magnetfelder auf ihnen einwirken, die eine Trennung in Kunststofflösung und Magnetteilchen verursachen würden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von magnetfeldstabilen magnetischen oder magnetisierbaren Klebemitteln und Gießharzen.

Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, magnetische oder magnetisierbare Teilchen in Klebemittel und Gießharze einzubringen so daß Dispersionen entstehen, die sich in einem äußeren Magnetfeld nicht in Magnetteilchen und Klebemittel oder Gießharz trennen.

Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß magnetische oder magnetisierbare Eindomänenteilchen, wie z.B. aus Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe, Co, Ni, durch Adsorption von Stabilisatorsubstanzen oder durch eine chemische Bindung der Stabilisatorsubstanzen auf der Oberfläche der Magnetteilchen in den entsprechenden Klebemittel oder Gießharzen und/oder deren Lösungsmitteln und Weichmachern stabilisiert werden.

Die Magnetteilchen haben dabei einen Durchmesser von 5 - 50 nm. Die Stabilisierung der Magnetteilchen kann dabei durch eine Adsorption von grenzflächenaktiven Substanzen und/oder Makromolekülen erfolgen oder durch eine chemische Reaktion von Stabi-

BEST AVAILABLE COPY

lisierungsreagenzien mit der Oberfläche der Magnetteilchen. Die Adsorptionsstabilisierung muß dabei vor der Mischung der Magnetteilchen mit den Kleb- und Gießharzen erfolgen. Bei der chemischen Stabilisierung kann die chemische Reaktion der Stabilisatorsubstanzen mit der Oberfläche der Magnetteilchen auch im Kleb- und Gießharz erfolgen. In vielen Fällen können auch die Lösungsmittel oder die Kleb- und Gießharzkomponenten mit der Oberfläche der Magnetteilchen reagieren und somit stabile Dispersionen bilden. Voraussetzung für eine Stabilisierung ist jedoch, daß die Magnetteilchen reaktive Oberflächengruppen besitzen.

Zur Herstellung magnetfeldstabiler magnetischer Kleb- und Gießharze kann man erst die Magnetteilchen stabilisieren und dann zum Kleb- und/oder Gießharz zumischen, so daß nach dem Homogenisieren magnetfeldstabile Dispersionen entstehen, oder die adsorptionsstabilisierten Magnetteilchen erst in die Kleb- oder Gießharze einbringen und dann durch nachfolgende chemische Reaktion magnetfeldstabile Dispersionen erzeugen. Nach beiden Methoden lassen sich ~~langzeitstabile magnetische Klebemittel~~ und Gießharze herstellen, wenn die Stabilisierung auf die Art und Zusammensetzung der Klebemittel und Gießharze abgestimmt ist.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen magnetischen Klebemittel und Gießharze besteht darin, daß gegenüber den bekannten Klebemitteln und Gießharzen eine Fixierung und Formgebung an den Verarbeitungsstellen, unter dem Einfluß eines Magnetfeldes, erreicht wird.

Nachfolgend werden noch einige mögliche Rezepturen für die Herstellung der erfindungsgemäßen magnetischen Klebemittel und gießharze angegeben, was jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

Beispiel 1:

10 g mit Ölsäure stabilisiertes Magnetit werden mit 2 ml n-Octanol versetzt und 30 min bei 160°C erhitzt. Zu dieser Dispersion werden 10 g Epilox EGK 19 (VEB Leuna-Werke) und 1 g Härter 3 gegeben und gemischt. Es bildet sich ein magnetfeldstabiles Kleb- und Gießharz.

Beispiel 2:

10 g mit Ölsäure stabilisiertes Magnetit wird mit 8 g Epilox EG 34 (VEB Leuna-Werke), 5 g Phthalsäureanhydrid und 2 ml Isobutylglycidäther gemischt und unter Rühren 5 min auf 130°C erwärmt. Es bildet sich ein magnetfeldstabiles Epoxidharz.

Beispiel 3:

10 g mit Ölsäure stabilisiertes Magnetit wird mit 2 ml Benzylalkohol versetzt und 30 min bei 160°C erhitzt. Zu dieser Dispersion gibt man 10 g ungehärtetes Polyesterharz AS 2333 (Kombinat VEB Chemische Werke Buna), 0,2 g Cyclohexanonperoxid und 0,1 g Cobaltnaphtenat und vermischt alle Bestandteile gut miteinander. Es bildet sich ein magnetfeldstabiles Kleb- und Gießharz, dessen Viskosität durch Zugabe eines reaktiven Lösungsmittels, wie z.B. Styren, verringerbar ist.

Beispiel 4:

10 g mit Ölsäure stabilisiertes Magnetit wird in 10 ml Xylen und 2 ml Phenylisocyanat dispergiert und 40 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen der flüssigen Phase wird der Rückstand zu einer Mischung von 2 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und 7 g Komponente A von SYSpur V 8407/1 (VEB Synthesewerk Schwarzheide) gegeben und vermischt. Es bildet sich ein magnetfeldstabiles Polyurethan-Gießharz.

Beispiel 5:

10 g mit Ölsäure stabilisiertes Magnetit werden mit 12 ml Lösung, bestehend aus einer 20 %-igen Lösung von Polystyren in Styren, gemischt. Es bildet sich eine magnetfeldstabile Dispersion von Polystyrenkleber, die z.B. durch Zumischen von 0,2 g Cyclohexanonperoxid zur Polymerisation gebracht werden kann.

Erfindungsanspruch

1. Magnetische oder magnetisierbare Klebemittel und Gießharze, gekennzeichnet dadurch, daß Klebemittel und/oder Gießharze mit stabilisierten magnetischen oder magnetisierbaren Teilchen gemischt werden und magnetfeldstabile Dispersionen bilden.
2. Magnetische oder magnetisierbare Klebemittel und Gießharze nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die magnetischen oder magnetisierbaren Teilchen aus ferro-, ferri- oder superparamagnetischen Substanzen, wie z.B. aus Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe, Co, Ni, magnetischen Legierungen, bestehen.
3. Magnetische oder magnetisierbare Klebemittel und Gießharze nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Magneteteilchen einen Durchmesser von 5 - 50 nm besitzen.
4. Magnetische oder magnetisierbare Klebemittel und Gießharze nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Magneteteilchen durch Adsorption von grenzflächenaktiven Substanzen, Makromolekülen und/oder durch eine chemische Bindung von Stabilisatorsubstanzen an der Oberfläche der Magneteteilchen in den Klebemitteln und Gießharzen magnetfeldstabile Dispersionen bilden.
5. Magnetische oder magnetisierbare Klebemittel und Gießharze nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß die chemische Bindung der Stabilisatorsubstanzen an der Oberfläche der Magneteteilchen vor dem Mischen mit den Klebemitteln und Gießharzen erfolgt oder nach dem Mischen mit den in den Klebemitteln und Gießharzen enthaltenen reaktiven Bestandteile vorgenommen wird.
6. Magnetische oder magnetisierbare Klebemittel und Gießharze nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Anteil der dispersen Magneteteilchen in den Klebemitteln und Gießharzen zwischen 5 und 90 Gew-% liegt.

7. Magnetische oder magnetisierbare Klebemittel und Gießharze nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Dispersionsmittel z.B. ungehärtete Epoxidharze und/oder deren Ausgangsverbindungen, wie z.B. Phenole, Alkohole, Amine, aliphatische oder cycloaliphatische Glycidäther, Olefinoxide, stickstoffhaltige oder siliziumhaltige Epoxidverbindungen und -harze, sowie deren Lösungsmittel; ungehärtete ungesättigte Polyester und/oder deren Ausgangsverbindungen, wie z.B. Phenole, Alkohole, Säuren, Anhydride sowie deren Lösungsmittel; Kohlenwasserstoffharze und/oder deren Ausgangsverbindungen, wie z.B. Styren, Vinyltoluen, Diallylphthalat sowie deren Lösungsmittel; ungehärtete Phenolharze und/oder deren Ausgangsverbindungen, wie z.B. Phenol, Kresol oder deren Lösungsmittel; ungehärtete Aminoharze und/oder deren Ausgangsverbindungen, wie z.B. Melamin, sowie deren Lösungsmittel; ungehärtete Silikonharze und/oder deren Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel; Polymere auf der Basis pflanzlicher Öle und Naturstoffe sowie deren Lösungsmittel; Wasser und/oder wäßrige Lösungen von anorganischen Substanzen, wie z.B. Silikaten Verwendung finden.

BEST AVAILABLE COPY